

**PRODUCTION OF SILICON-CONTAINING MODIFIED
POLYVINYLALCOHOL**

Patent Number: JP58164604
Publication date: 1983-09-29
Inventor(s): MARUYAMA HITOSHI; others: 02
Applicant(s): KURARAY KK
Requested Patent: ☐ JP58164604
Application Number: JP19820048365 19820325
Priority Number(s):
IPC Classification: C08F8/12; C08F216/06
EC Classification:
Equivalents: JP1017485B, JP1534537C

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled PVA excellent in water resistance, and adhesion to inorganic substances, by copolymerizing a vinyl ester with an olefinically unsaturated monomer containing silicon in the molecule in the presence of an alcohol and then saponifying the copolymer.

CONSTITUTION: An olefinically unsaturated monomer containing silicon in the molecule represented by the formula (where n is 0-1, m is 0-2, $R<1>$ is a lower alkyl or allyl, and $R<2>$ is a 1-40C alkoxy), e.g., vinyltrimethoxy-silane or vinylmethyldimethoxysilane, is copolymerized with a vinyl ester (e.g., vinyl acetate) in the presence of an alcohol (e.g., methanol) under conditions in which the concentration ratio between these two monomers is always kept constant during the entire polymerization period. Then, the produced copolymer is saponified to obtain the purpose silicon-containing polyvinyl alcohol.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

Best Available Copy

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—164604

⑮ Int. Cl.³

C 08 F 8/12

216/06

識別記号

庁内整理番号

6946—4 J

6946—4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月29日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ ケイ素を含有する変性ポリビニルアルコール
の製造方法

⑯ 特 願 昭57—48365

⑰ 出 願 昭57(1982)3月25日

⑱ 発 明 者 丸山均
倉敷市酒津1660

⑲ 発 明 者 梶谷浩一

倉敷市酒津1652

⑳ 発 明 者 白石誠

倉敷市安江103—18

㉑ 出 願 人 株式会社クラレ

倉敷市酒津1621番地

㉒ 代 理 人 弁理士 本多堅

明 細 書

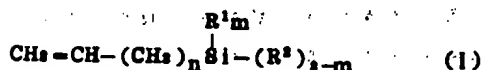
1. 発明の名称

ケイ素を含有する変性ポリビニルアルコール
の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルコールの存在下でビニルエステルと式

(I) で示される分子内にケイ素を含有するオレ
フィン性不飽和単量体とを、これら2種の単量
体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であ
るような条件下で共重合させ、得られた共重合
体をケン化することを特徴とするケイ素を含有
する変性ポリビニルアルコールの製造方法。



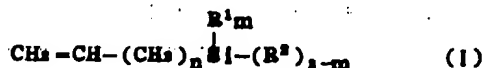
(ここでnは0~1、mは0~2、R¹は低级アル
キル基、アリル基又はアリル基を有する低级
アルキル基、R²は炭素数1~40の飽和分枝又は
非分枝のアルコキシル基であり、該アルコキ
シル基は酸素原子は酸素を含有する置換基
を有していてもよい)。

(2) ビニルエステルが酢酸ビニルであり、アル
コールがメタノールである特許請求の範囲第1
項に記載の変性ポリビニルアルコールの製造方
法。

(3) 式(I)において、nとmが0であり、R²が
メトキシ基である特許請求の範囲第2項に記
載の変性ポリビニルアルコールの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はケイ素を含有する変性ポリビニルア
ルコール(以後ポリビニルアルコールをPVAと
略記する)の製造法に関し、更に詳しくはアル
コールの存在下でビニルエステルと一般式(I)



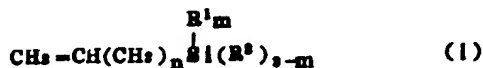
(ここでnは0~1、mは0~2、R¹は低级アル
キル基、アリル基又はアリル基を有する低级
アルキル基、R²は炭素数1~40の飽和分枝又は非分
枝のアルコキシル基であり、該アルコキシル基は
酸素原子は酸素を含有する置換基を有してい
てもよい)で表わされる分子内にケイ素を含有す

るオレフィン性不飽和単量体とを、ビニルエステルと一般式(1)で表わされる単量体との濃度比率が、重合期間を通じて常に一定であるような条件下で共重合させ、該共重合体をケン化することを特徴とするケイ素含有単量体単位を實質的に均一な組成で含有する変性PVAの製造方法に関する。

従来ケイ素含有変性PVAの製造方法としては(1)有機溶媒中でメタルトリクロルシラン等のシリル化剤を粉末状PVAに反応させ、PVAの水酸基の一部の水素原子を置換ケイ素原子によつて置換する方法(特開昭55-164614)または(2)ビニルトリエトキシシラン等のビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合体を限あるいはアルカリによつてケン化する方法(英特許1,271,500あるいは特開昭50-123,189)が知られている。しかしながら(1)の方法は①組成の均一な変性物が得られにくい②PVAの製造とは別に再度反応しなければならず経済的に非常に不利である等の欠点を有している。又(2)の方法においてはビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとの共重合について

は、具体的にはビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとをトルエンあるいは酢酸エチル溶媒中に一括して仕込み固分方式で共重合させる方法が知られているにすぎない。ビニルアルコキシシランと酢酸ビニルとを一括して仕込み、固分式で重合し、これをケン化するという方法で得られる変性PVAは、本発明者らの詳細な実験によれば、ビニルアルコキシシランの添加比率が小さい場合、耐水性あるいは無機物に対する反応性が小さく、ビニルアルコキシシランの添加比率を高めると変性PVAは水に溶解しにくくなり、これを溶解するためには大量のアルカリを添加しなければならず、又この水溶液は増粘しやすい傾向があつて安定性が乏しく、更に、耐水性あるいは無機物に対する反応性が十分でない等種々の欠点があつた。

本発明者らは上述の欠点を克服する目的で鋭意検討した結果、アルコールの存在下でビニルエステルと一般式(1)



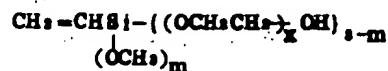
(ここでnは0~1、mは0~2、R¹は低級アルキル基、アリル基又はアリル基を有する低級アルキル基、R²は炭素数1~40の飽和分岐または非分岐のアルコキシシル基であり、該アルコキシシル基は酸素原子に結合する含有する置換基を有していてもよい)で示される分子内にケイ素を含有するオレフィン性不飽和単量体とをこれらの単量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件下で共重合させ、得られた共重合体をケン化することによつて得られるケイ素含有変性PVAは、~~水に~~外にも、耐水性あるいは無機物に対する反応性および接着性に著るしくすぐれていることを見出し本発明を完成するに至つた。

上述のごとく、本発明の方法で得られる変性PVAは従来の方法で得られるものにくらべビニルアルコキシシランによる変性率が低い場合にも、無機物に対する反応性および接着性にすぐれており、更にビニルアルコキシシランによる変性率が比較的高い場合においても、比較的少量のアルカリの添加で水に溶解することが可能であり、更に

耐水性あるいは無機物に対する反応性および接着力に著るしくすぐれているのであるが、この理由としては以下のように考えられる。すなわちビニルアルコキシシランとビニルエステルとを一括して仕込み固分方式で重合する従来の方法の場合には、これら単量体の反応性比(r₁, r₂)に従つて重合率とともに反応系中の単量体の濃度比率が変動し、それにともなつて生成する共重合体の組成が変動するため単量体単位の組成分布が著るしく異なつた共重合体の混合物となり、平均より変性率の低い共重合体分子から得られるPVAは性能が低く、平均より高い変性率の共重合体分子から得られるPVAは水に溶解する場合大量のアルカリが必要となると考えられる。これに対し、本発明の方法によれば重合期間を通じて単量体の濃度比率が一定であるため、共重合体分子中のケイ素含有単量体単位の含有率は重合期間中一定となり、均質な組成分布を有する変性PVA分子が得られるため上述のような顕著な効果が得られるものと考えられる。

本発明において用いられるビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて酢酸ビニルが好ましい。また本発明において用いられる一般式(1)で表わされるケイ素含有オレフィン性不飽和単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクタロキシシラン、

ビニルジメトキシオクタロキシシラン、ビニルトリオクタロキシシラン、ビニルメトキシシラウロキシシラン、ビニルジメトキシシラウロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、一般式



(ここでmは前記と同じ、xは1~20を示す)で表わされるビニルメトキシシランのポリエチレングリコール誘導体等が挙げられるが経済的にみてビニルトリメトキシシランが好ましい。また本発明において用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール等低級アルコールが挙げられるが工業的にはメタノールが好ましく用いられる。重合は回分方式、連続方式のいずれにても実施可能であるが、回分方式の場合、共重合反応性比(r_1, r_2)に従って、重合の進行にともない単量体の一方あるいは両方を連続的に添加し、重合反応液中の単量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件に調節することが必

要である。この場合の添加量の算出方法の一例としてはR. J. HannaがIndustrial and Engineering Chemistry, vol. 49, No. 2, 208~209(1957)に提出している式が挙げられる。多塔式の連続共重合の場合にも、同様に各塔内の単量体濃度比率が一定となるように各塔に単量体を添加することが必要である。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル等公知のラジカル重合開始剤が使用できる。重合反応温度は通常50℃~重合系の沸点の範囲から選ばれる。

又、かかる重合を行なうに当つては上記2成分以外にかかる単量体と共重合可能な他の不飽和単量体、例えばステレン、アルキルビニルエーテル、パーサチフタ酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、2-ヘキセン、2-オクタン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸、及びこれらのアルキルエステ

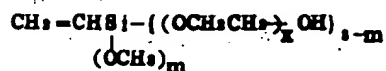
ル、アルカリ塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸含有単量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-メチルイミダゾールおよびその4級化物等のカチオン性単量体等を小割合で存在させることも可能である。

共重合体中のケイ素含有重合性単量体単位の量は用途に応じて適宜選択され特に制限はなく、任意の組成の共重合体を合成し得る。また共重合体の重合度は溶媒のアルコールの種類と量によつて任意に調節しえる。共重合を完了した後、反応液中にビニルエステルが残存している場合には蒸留等によつて除去する必要がある。

ケイ素含有重合性単量体が残存している場合、ビニルエステルとは別に除去してもよく、また少量であれば残存させたままでも、一般的目的には支障がない。

本発明において用いられるビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ギ酸ビニル等が挙げられるが経済的にみて酢酸ビニルが好ましい。また本発明において用いられる一般式(1)で表わされるケイ素含有オレフィン性不飽和単量体としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、アリルトリメトキシシラン、アリルメチルジメトキシシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリエトキシシラン、アリルジメチルエトキシシラン、ビニルトリス(β-メトキシエトキシ)シラン、ビニルイソブチルジメトキシシラン、ビニルエチルジメトキシシラン、ビニルメトキシジブトキシシラン、ビニルジメトキシブトキシシラン、ビニルトリブトキシシラン、ビニルメトキシジヘキシロキシシラン、ビニルジメトキシヘキシロキシシラン、ビニルトリヘキシロキシシラン、ビニルメトキシジオクタロキシシラン、

ビニルジメトキシオクタロキシシラン、ビニルトリオクタロキシシラン、ビニルメトキシジラウロキシシラン、ビニルジメトキシラウロキシシラン、ビニルメトキシジオレイロキシシラン、ビニルジメトキシオレイロキシシラン、一般式



(ここでmは前記と同じ、xは1~20を示す)で表わされるビニルメトキシシランのポリエタレングリコール誘導体等が挙げられるが経済的にみてビニルトリメトキシシランが好ましい。また本発明において用いられるアルコールとしては、メタノール、エタノール等低級アルコールが挙げられるが工業的にはメタノールが好ましく用いられる。重合は回分方式、連続方式のいずれにても実施可能であるが、回分方式の場合、共重合反応性比(r_1, r_2)に従って、重合の進行にともない単量体の一方あるいは両方を連続的に添加し、重合反応液中の単量体の濃度比率が重合期間を通じて常に一定であるような条件に調節することが必

要である。この場合の添加量の算出方法の一例としてはR. J. HannaがIndustrial and Engineering Chemistry, vol. 49, No. 2, 208~209(1957)に提出している式が挙げられる。多塔式の連続共重合の場合にも、同様に各塔内の単量体濃度比率が一定となるように各塔に単量体を添加することが必要である。重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル等公知のラジカル重合開始剤が使用できる。重合反応温度は通常50℃~重合系の沸点の範囲から選ばれる。

又、かかる重合を行なうに当つては上記2成分以外にかかる単量体と共重合可能な他の不飽和単量体、例えばステレン、アルキルビニルエーテル、パーサチフタ酸ビニル、(メタ)アクリルアミド、エチレン、プロピレン、2-ヘキセン、2-オクテン等のオレフィン、(メタ)アクリル酸、クロトン酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和酸、及びこれらのアルキルエス

テル、アルカリ塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のスルホン酸含有単量体及びそのアルカリ塩、トリメチル-3-(1-アクリルアミド-1,1-ジメチルプロピル)アンモニウムクロリド、トリメチル-3-(1-アクリルアミドプロピル)アンモニウムクロリド、1-ビニル-2-メチルイミダゾールおよびその4級化物等のカチオン性単量体等を小割合で存在させることも可能である。

共重合体中のケイ素含有重合性単量体単位の量は用途に応じて適宜選択され特に制限はなく、任意の組成の共重合体を合成し得る。また共重合体の重合度は溶媒のアルコールの種類と量によつて任意に調節しえる。共重合を完了した後、反応液中にビニルエステルが残留している場合には蒸留等によつて除去する必要がある。

ケイ素含有重合性単量体が残留している場合、ビニルエステルとは別に除去してもよく、また少量であれば残留させたままでも、一般的目的には支障がない。

こうして得られた共重合体は次いでケン化される。ケン化反応は通常共重合体をアルコール溶液として実施し、アルコリシスにより反応を行なわしめるのが有利である。アルコールは無水物のみならず少量の含水系のものも目的に応じて用いられる。またアルコールに酢酸メチル、酢酸エチルなどの有機溶媒を任意に含有せしめてもよい。ケン化触媒としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物、ナトリウムメチラート、カリウムメチラートなどのアルコラートあるいはアンモニアなどのアルカリ性触媒が用いられ、また塩酸、硫酸などの酸触媒もまた用いられ得る。これらのうちケン化反応速度が速いという点でアルカリ触媒が有利であり、中でも水酸化ナトリウムが工業的には経済的に有利である。ケン化温度は通常10～50℃の範囲から選ばれる。

ケン化反応によりビニルエステル単位は部分的にあるいは高度にケン化されてビニルアルコール単位に転換されるが、この転換率は該変性PVA

の使用目的に応じて任意の値とすることができる。

またビニルアルコール単位も部分的あるいは高度にケン化されてビニルシラノール単位、そのアルカリ塩あるいはその相互錯合物に転換される。

本発明のケイ素含有変性PVAは粉体で保存、輸送が可能であり、使用に際しては、粉末状、液体中に分散した状態でも使用しうるが均一水溶液として使用する場合には使用時に水に分散後、場合によつては少量の水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム等のアルカリを加え、攪拌しながら加温することにより均一な溶液を得ることができる。更に、上記水溶液にアルカリ土類金属等を添加し、ケイ素に結合した水酸基の一部を、アルカリ土類金属塩として使用することもできる。前述したように本発明の方法で得られたケイ素含有変性PVAは耐水性あるいは無機物に対する反応性および接着性に優れた性能を有しており、この性能とビニルエステル基の有する性能を生かした種々の用途において優れた性能を発揮しうる。例えば紙の内

添サイズ剤、紙用コーティング剤、繊維製品用サイズ剤、紙系糊剤、繊維加工剤、塗料、グラスファイバーのコーティング剤、金属の表面コート剤、防錆剤等の被覆剤関係、木材、紙、アルミ箔、プラスチック等の接着剤、不織布バインダー、繊維状バインダー、石膏ボードおよび繊維板等の基材用バインダー、各種エマルジョン系接着剤の増粘剤、尿素樹脂系接着剤用添加剤、セメントおよびモルタル用添加剤、ホットメルト型接着剤、感圧接着剤等の各種接着剤関係、エチレン、ステレン、酢酸ビニル、(メタ)アクリル酸エステル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリル等のエチレン系不飽和単量体およびブタジエン系単量体の乳化重合用分散剤、塗料、接着剤等の顔料分散安定剤、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ステレン、(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル等の各種エチレン性不飽和単量体の懸濁重合用分散安定剤、繊維、フィルム、シート、パイプ、チューブ、水溶性繊維、安定皮膚等の成型物関係、親水性樹脂への親水性付与剤、複合繊維、フィルムそ

の他成型物用添加剤等の合成樹脂用ブレンド剤関係、土質改良剤、土質安定剤等の用途に使用される。

次に実施例を挙げて本発明について更にくわしく説明するが、これらの実施例は本発明を何ら限定するものではない。実施例中、部または%はことわりのないかぎり重量部または重量%を示す。
実施例1

攪拌機、温度計、滴下ロート、窒素ガス導入管および凝縮冷却器を付した反応容器中に酢酸ビニル1400部、メタノール1000部、ビニルトリエトキシシラン48.5部を仕込み攪拌しながら系内を真空置換した後内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソプロピロニトリル42部を含むメタノール溶液1142部を添加し重合を開始した。重合開始時点より重合率および反応系内の残存単量体の濃度比をガスクロマトグラフで測定しながら、ビニルトリエトキシシランとビニルエステルとの濃度比が常に一定となるようにビニルトリエトキシシラン10.1部を含むメタノール溶液

101部を連続的に系に添加しながら5時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は35.9%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、共重合体の50%メタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリエトキシシラン単位を1.9モル%と酢酸ビニル単位を98.1モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40℃で攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.7部を含むメタノール溶液7部を添加してケン化反応を行なつた。得られた白色ゲルを粉砕し、メタノールで十分洗浄して未反応のビニルトリエトキシシランを除去した後、乾燥して変性PVAを得た。

得られた変性PVAは原子吸光分析によりケイ素をビニルシラン単位として1.9モル%含有し、又化学分析により酢酸ビニル単位のケン化度が98.5モル%であると測定された。この変性PVAは、変性PVAに対して0.5%の水酸化ナトリウムの添加で水に溶解することができ、該変性PVA

固形分濃度は36.9%であつた。メタノール蒸気の導入により実施例1と同様に共重合体の50%メタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリエトキシシラン単位を平均値として1.9モル%と酢酸ビニル単位を98.1モル%含有することが確認された。実施例1と同様に、ケイ素としてビニルシラン単位を平均値として1.9モル%含有し、ケン化度98.5モル%の変性PVAを得た。この変性PVAは、水に溶解するには水酸化ナトリウムを変性PVAに対して1%以上添加する必要があつた。この変性PVAの4%水溶液の20℃における粘度は、6.2cpであつた。実施例1と同様にアルカリ性水溶液から皮膜を作成し、沸騰水中に入れたところ短時間で溶解した。

参考例

実施例1で得られた変性PVAのアルカリ性5%水溶液を量筒量器に砂上に注いだところ、砂の表面で変性PVA水溶液が砂と反応してゲル化し、砂中へのPVA水溶液の浸透は見られなかつた。

4%水溶液の20℃における粘度は(ブルックフィールド型粘度計による)6.5センチポイズ(以下センチポイズをcpと略記する)であつた。このアルカリ性水溶液をポリエチレンフィルム上に流延し、室温で3日間乾燥して皮膜化した後この皮膜を沸騰水中に浸漬したが、この皮膜は沸騰水に溶解せず、耐水性が著るしく高いことがわかつた。

比較例1
実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル1400部、メタノール1000部、ビニルトリエトキシシラン59部を仕込み、攪拌しながら系内を窒素置換した後、内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル42部を含むメタノール溶液1142部を添加し重合を開始し5時間重合を継続した。重合開始時点より重合率および反応系内の残存単量体の濃度比をガスクロマトグラフにより測定したところ、重合率0%、50%および90%における酢酸ビニルとビニルトリエトキシシランとのモル濃度比はそれぞれ、52.4、63、93であつた。重合停止時の系内

一方、比較例1で得られた変性PVAを用いて上記と同様に砂に注いだところ、水溶液は砂の中に浸透して表面には残らず砂に対する反応性が低いことがわかつた。

実施例2

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル2800部、メタノール400部、ビニルトリエトキシシラン19.7部を仕込み攪拌しながら系内を窒素置換した後内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.96部を含むメタノール溶液300部を添加し、重合を開始した。重合開始時点より重合率および残存単量体の濃度比を実施例1と同様に測定しながら残存単量体の濃度比が常に一定となるようにビニルトリエトキシシラン2.3部を含むメタノール溶液46部を連続的に系に添加しながら4時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は50%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、共重合体の35%メタノール溶液を得た。この共重合体は核

磁気共鳴分析によりビニルトリメトキシシラン単位を0.5モル%と酢酸ビニル単位を99.5モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40℃で攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.32部を含むメタノール溶液3.2部を添加してケン化反応を行ない、得られた白色ゲルを粉碎、メタノール洗浄、乾燥して変性PVAを得た。得られた変性PVAは実施例1と同様にして分析したところ

ビニルシラン単位	0.5モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	99.0モル%
4%水溶液の20℃における粘度 (水酸化ナトリウムを変性PVAに 対して1%含む水溶液)	29.5 cp

であつた。

この変性PVAのアルカリ性5%水溶液(水酸化ナトリウムを変性PVAに対して2%含む)を表面積が10の石綿スレート板および表面積が1.2のモルタル板に乾燥固形分として50g/㎡となるように塗布し、その上に補強剤として綿布をのせ、3日間室温で乾燥した。その後、石綿および

モタノール溶液を得た。この共重合体は核磁気共鳴分析によりビニルトリメトキシシラン単位を0.25モル%と酢酸ビニル単位を99.75モル%含有することが確認された。この共重合体のメタノール溶液100部を40℃で攪拌しながらこの中に水酸化ナトリウム0.25部を含むメタノール溶液2.5部を添加してケン化反応を行ない、得られた白色ゲルを粉碎、メタノール洗浄、乾燥して変性PVAを得た。得られた変性PVAは、実施例1と同様にして分析したところ、以下の分析値を有していることが確認された。又、この変性PVAは、不存在下で水に可溶であり、水溶液のpHは6.5であつた。

ビニルシラン単位	0.25モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	99.5モル%
4%水溶液の20℃における粘度	27.5 cp

この変性PVAの中性5%水溶液を用い、実施例2と同様にして石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水接着力を測定した。結果を合せて第1表に示す。

びモルタル板上のPVA皮膜を1mmの巾にナイフで切れ目を入れ、室温の水に3日間浸漬した後オートグラフ(島津製作所、IM-100型)にて、剝離角度90°、引張り速度500mm/分で耐水接着力を測定した。結果は第1表に示したとおりである。

実施例3
実施例1と同様の反応容器に、酢酸ビニル8000部、メタノール2000部、ビニルトリメトキシシラン28.1部を仕込み攪拌しながら系内を真空置換した後内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5.6部を含むメタノール溶液390部を添加し重合を開始した。重合開始時点より、重合率および残存単量体の濃度比を実施例1と同様にして測定しながら、残存単量体の濃度比が常に一定となるようにビニルトリメトキシシラン4.8部を含むメタノール溶液43部を連続的に系に添加しながら4時間重合を継続した。重合停止時の系内固形分濃度は50%であつた。メタノール蒸気の導入により未反応の酢酸ビニル単量体を追い出した後、共重合体の35%

比較例2

実施例1と同様の反応容器中に酢酸ビニル2800部、メタノール400部、ビニルトリメトキシシラン22.4部を仕込み攪拌しながら系内を真空置換した後内温を60℃まで上げた。この系に2,2'-アゾビスイソブチロニトリル1.96部を含むメタノール溶液300部を添加し、重合を開始した。4時間重合を継続した後重合を停止した。この時点での系内固形分濃度は50%であつた。得られた共重合体は核磁気共鳴分析よりビニルトリメトキシシラン単位を平均値として0.5モル%と酢酸ビニル単位を99.5モル%含有することが確認された。実施例2と同様にしてこの共重合体をケン化し、変性PVAを得た。この変性PVAは実施例1と同様にして分析したところ

ビニルシラン単位(平均値として)	0.5モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	98.5モル%
4%水溶液の20℃における粘度 (水酸化ナトリウムを変性PVAに 対して5%含む水溶液)	27.5 cp

であつた。

比較例 3

ビニルシラン単位(平均値として)	0.25モル%
酢酸ビニル単位のケン化度	99.5モル%
4%水溶液の20℃における粘度	2.4 cP

様にして変性 PVA を得た。得られた変性 PVA の分析値を第 2 表に合せて示す。更にこれらの変性 PVA 水溶液の砂に対する反応性、石綿スレート板およびモルタル板に対する耐水接着力を第 3 表に示す。

この変性PVAのアルカリ性5%水溶液(水酸化ナトリウムを変性PVAに対して2.5%含む)を用いて実施例3と同様にして石棉スレート板およびモルタル板に対する耐水接着力を測定した。結果を第1表に併せて示す。

第 1 卷

	耐水接着力 (kg/cm)	
	石綿スレート板	モルタル板
実施例 2	5	2.0
、 3	8	1.5
比較例 2	5	0.1
、 3	0.2	0.1

第1表より、本発明の方法によつて得られる変性PVAは著るしく耐水性、無機物に対する接着性にすぐれていることがわかる。

實施例 4~6

第 2 表に示す条件を用いた以外は実施例 2 と同

2

実 施 例	共 重 合										炭 性 PVA			
	ケイ素含有単体			メタノール		酢酸ビニル 初期仕込量	重合開始仕込量	重合時の内添量 重合時間 分	重合停止の内部 重合時間 分	ケイ素含有単体 モル分	1 重合単位 モル分	酢酸ビニル 重合単位 モル分	20℃ における 4%水 溶液の 粘度	CP
	初期仕込量	重合中増加量	合計仕込量	初期仕込量	重合中増加量									
4	2.45	3.0	5.45	805	267	2695	3.8	40	99.0	29.8				
5	5.50	6.6	12.10	805	60.0	2695	5.4	40	97.5	26.5				
6	8.33	10.0	18.33	805	90.0	2695	10.8	40	98.5	33.0				

第 3 表

使用した 変性 PVA	砂に対する反応性	耐水接着力(kg/cm)	
		石州スレート板	モルタル板
実施例4で 得られたもの	砂上でゲル化 浸透せず	2.7	2.5
実施例5で 得られたもの	同上	2.3	1.9
実施例6で 得られたもの	同上	2.5	2.0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINE(S) OR MARK(S) ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.